

М.С. СТЕЧИШИН, Ю.М. БІЛИК, Н.С. МАШОВЕЦЬ, В.С. КУРСКОЙ  
Хмельницький національний університет

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ЗНОСОСТІЙКОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ВІД ОБ'ЄМНОГО ВМІСТУ І РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ЗМІЦНЮЮЧОЇ ФАЗИ

Досліджено кавітаційно-ерозійну зносостійкість сформованих композиційних електролітичних покриттів (КЕП) з частинками карбіду кремнію (SiC) різних геометричних розмірів в нейтральних, кислих та лужних середовищах. Показано, що КЕП з частинками SiC<sub>нано</sub> і SiC<sub>5</sub> у середньому в 6 разів підвищують зносостійкість сталі 45 нормалізованої в жорсткій воді, у 11 разів в 3-відсотковому розчині NaCl і більше ніж в 16 разів в кислому середовищі. Дослідження також показали, що зі зростанням корозійної активності середовища ефективність дії КЕП зростає, а збільшення розмірів частинок SiC зменшує кавітаційно-ерозійну зносостійкість покриття. Для частинок SiC<sub>50</sub> і SiC<sub>28</sub> максимальні значення кавітаційно-ерозійної зносостійкості в усіх досліджених середовищах досягаються при їх вмісті в нікелевій матриці C<sub>α</sub>=22...25%.

**Ключові слова:** КЕП, кавітаційно-ерозійна зносостійкість, електроліз, нікелева матриця, карбід кремнію.

M. STECHYSHYN, Yu. BILYK, N. MASHOVETS, V. KURSKOY  
Khmelnytskyi National University

## DEPENDENCE OF WEAR RESISTANCE OF COMPOSITE ELECTROLYTIC COATINGS ON THE VOLUME CONTENT AND SIZE OF PARTICLES OF THE STRENGTHENING PHASE

The combination of different mechanisms of matrix strengthening by large and small filler particles led to the creation of gradient multilayer CEP with "straight" and "inverted" gradients of the structure along the thickness of the coating layer. The use of CEP gradient type increases their wear resistance from 4 to 7 times, which is due to the favorable distribution of internal stresses, especially when using CEP with a "direct" gradient of their structure.

Given that cavitation-erosion wear resistance is due to two factors: corrosion and mechanical, it is necessary to investigate not only physical and mechanical characteristics, but also changes in their electrochemical characteristics and corrosion resistance depending on the technological parameters of electrolysis, nature and geometric particle size of the filler. etc.

The aim of the work is to study the cavitation-erosion wear resistance of formed composite electrolytic coatings (CEC) with silicon carbide (SiC) particles of different geometric sizes and different volume content in the nickel matrix in neutral, acidic and alkaline media. It is shown that CEC with SiC<sub>nano</sub> and SiC<sub>5</sub> particles on average 6 times increase the wear resistance of steel 45 normalized in hard water, 11 times in 3% NaCl solution and more than 16 times in acidic environment. Studies have also shown that with increasing corrosion activity of the environment, the efficiency of CEC increases, and increasing the size of SiC particles reduces the cavitation and erosion resistance of the coating. It was found that increasing the volume content of SiC<sub>nano</sub> and SiC<sub>5</sub> particles in the Nickel matrix increases the cavitation-erosion resistance of CEC in all media. The effectiveness of the effect of SiC<sub>nano</sub> and SiC<sub>5</sub> particles on the wear resistance of CEC in 3% NaCl solution is manifested at their volume content of the matrix C<sub>α</sub>≥10%. For SiC<sub>50</sub> and SiC<sub>28</sub> particles, the maximum values of cavitation-erosion wear resistance in all studied media are achieved when their content in the nickel matrix C<sub>α</sub>=22...25%. In the future, it is necessary to investigate the influence of the stress-strain state of the hardened surface, the distance between SiC particles on the physicochemical and tribological characteristics of CEC.

**Keywords:** CEC, cavitation-erosion wear resistance, electrolysis, nickel matrix, silicon carbide.

### Постановка проблеми

Поєднання різних механізмів зміцнення матриці крупними і дрібними частинками наповнювача привело до створення градієнтних багатошарових КЕП з «прямим» і «оберненим» градієнтами структури по товщині шару покриття. Застосування КЕП градієнтного типу підвищує їх зносостійкість від 4 до 7 разів, що пояснюється сприятливим розподілом внутрішніх напружень, особливо при застосуванні КЕП з «прямим» градієнтом їх будови.

Враховуючи, що кавітаційно-ерозійна зносостійкість зумовлена двома факторами: корозійним і механічним, необхідно дослідити не лише фізико-механічні характеристики, але і зміну їх електрохімічних характеристик та корозійну стійкість залежно від технологічних параметрів електролізу, природи і геометричних розмірів частинок наповнювача, його вмісту в матриці і т.д.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Фізико-механічні характеристики КЕП на основі нікелевої матриці з наповнювачем, що містить карбід кремнію (SiC) в значній мірі визначаються не лише геометричними розмірами частинок SiC, але і їх об'ємним вмістом в нікелевій матриці. Так, в роботі [1] вказується, що є пропорційна залежність між твердістю частинок, їх кількістю в КЕП з нікелевою матрицею і міцністю. Максимальне значення міцності досягається при оптимальному вмісті частинок в покритті, перевищення якого різко знижує фізико-механічні характеристики КЕП. Для частинок SiC різного розміру їх об'ємний вміст 20...25% в нікелі забезпечує найвищу міцність. Аналогічних робіт щодо кавітаційно-ерозійної зносостійкості нами не виявлено.

Головна мета даної роботи полягає в дослідженні кавітаційно-ерозійної зносостійкості сформованих композиційних електролітичних покриттів (КЕП) з частинками карбіду кремнію (SiC) різних геометричних розмірів і різного об'ємного вмісту в нікелевій матриці в нейтральних, кислих та лужних середовищах.

### Методика проведення досліджень

Аналіз конструкцій лабораторних установок для формування КЕП показав, що здебільшого використовуються установки розроблені і описані в роботах [1–3]. Основний їх недолік – відсутність контролю режимів електрохімічного осаджування частинок наповнювача матриці.

В установці ППМ ім. І.М. Францевича НАН України встановлений пристрій, в якому умови кристалізації задаються за допомогою модуляції частоти і амплітуди імпульсів постійного струму, які подаються на робочий електрод за допомогою імпульсного генератора [4].

В основу установки для формування КЕП створеної на кафедрі машинознавства ХНУ поставлено завдання контролю і регулювання швидкості осаджування електропровідних і седиментації неелектропровідних частинок порошків наповнювача для підвищення ступеню наповнення матриці, особливо наночастинок в поєднанні з порошками більш грубих фракцій при формуванні КЕП градієнтного типу. Це завдання досягнуто завдяки тому, що в процесі електролізу швидкість доставки частинок наповнювача контролюється і регулюється зміною напруженості електричного поля приелектродного шару зразка (деталі) за допомогою потенціостату, а однорідність суспензії і стабілізація умов електролізу досягається встановленням двох мішалок та двох охолоджувальних різнонаправлених змійовикових контурів [5].

Взаємодія макrorівня від лопатевої і мікрорівня перемішування від пропелерної мішалок гарантує рівномірність розподілу навіть наночастинок в об'ємі електроліту на протязі всього часу електролізу. Необхідну частоту обертання мішалок знаходили відповідно до густини і динамічної в'язкості розчину, що залежить від об'ємного вмісту частинок та їх фракційності за умови забезпечення турбулентного режиму перемішування [6].

Формування КЕП з розмірами частинок наповнювача більше ніж 10 мкм здійснювалася на горизонтальному катоді при імпульсному режимі перемішування електроліту магнітною мішалкою. При розмірах частинок менше 10 мкм (50 нм та М5 мкм) формування покриття проводилося на вертикальному катоді з неперервним перемішуванням електроліту магнітною мішалкою.

Кавітаційно-ерозійна зносостійкість КЕП досліджувалася на установці з магнітострикційним вібратором (МСВ). Установа складалася з ультразвукового генератора УЗДН-А потужністю 150 Вт, частотою коливань 22 кГц і амплітудою коливань концентратора 5...85 мкм.

Кінетику втрат маси при кавітаційно-ерозійному зношуванні знаходили шляхом зважування зразків з покриттями до і після кавітації на аналітичних вагах ВЛР-200.

Для більш детального аналізу механізмів кавітаційно-ерозійного зношування, впливу структури, фазових складових покриття в багатьох роботах наголошується на оцінці зношування не за втратами маси, а за швидкістю руйнування поверхневих шарів, що особливо ефективно при оцінці зносостійкості багатошарових покриттів [3, 7]. Тому швидкість (інтенсивність) зношування покриттів оцінювали за формулою (1):

$$v_p = \frac{\Delta G_I - \Delta G_{I-1}}{S \Delta \tau}, \quad (1)$$

де  $\Delta G_I, \Delta G_{I-1}$  – втрати маси зразка, мг;  $S$  – площа поверхні зразка, см<sup>2</sup> (в наших дослідях  $S=1$  см<sup>2</sup>);  $\tau$  – час кавітації.

В роботі досліджуються КЕП на нікелевій основі з наповнювачем SiC різних фракцій від розміру 100/80 мкм до наночастинок розміром менше 50 нм. Таким чином, в роботі використано порошки SiC з розмірами менше 50 нм – наночастинок; М5; 28/20; 50/40; 100/80 мкм. Відповідно до розмірів частинок SiC в подальшому прийнято такі позначення: Ni-SiC<sub>нано</sub>; Ni-SiC<sub>5</sub>; Ni-SiC<sub>28</sub>; Ni-SiC<sub>50</sub>; Ni-SiC<sub>100</sub>.

Для формування КЕП на нікелевій матриці здебільшого використовують сульфатні або сульфатхлористі електроліти нікелювання [1, 2]. Недоліком таких електролітів є невисока швидкість осаджування нікелю: 20...40 мкм/год при густині струму 0,2...0,5 кА/м<sup>2</sup>. Збільшення густини струму приводить лише до погіршення якості покриття.

В даній роботі використовувався хлористий електроліт нікелювання, що дозволяє підвищити катодну густину струму, збільшити швидкість осаджування нікелю [8].

До переваг обраного електроліту нікелювання відноситься стабільність величини рН протягом усього часу електролізу, що виключає вплив зміни кислотності на об'ємний вміст частинок наповнювача в КЕП.

В електроліт додатково вводили ПАР-лаурилсульфат натрію в кількості 0,01...0,02 г/л, який за даними [3] сприяє включенню частинок SiC в покриття та покращує умови нарощування нікелевої матриці.

До карбідів кремнію в якості наповнювача додавали також порошки аморфного бору розміром біля 1 мкм, що пояснюється можливістю взаємодії бору та нікелю при наступній термічній обробці покриття і отримання нових його структур (тверді розчини, евтектика, дисперсійно-тверді сплави).

Порошки SiC та В вводили в електроліт безпосередньо перед формуванням КЕП в кількості від 10 до 110 кг/м<sup>3</sup> залежно від розміщення катоду, режимів електролізу і необхідного об'ємного вмісту частинок наповнювача в нікелевій матриці.

Зразки для нанесення КЕП виготовляли зі сталі 45.

Експлуатаційні, в тому числі трибологічні і особливо кавітаційно-ерозійні характеристики зносостійкості КЕП залежать від міцності зчеплення (адгезії) покриття з основою. Сила зчеплення КЕП зі сталлю основою (сталь 45) залежать від ступеня очистки поверхні від окислів та інших хімічних з'єднань.

Тому перед нанесенням КЕП зразки знежирювалися віденським вапном та піддавали анодній обробці протягом 3...4 хв у 20-відсотковому розчині сірчаної кислоти при густині струму 2 кА/м<sup>2</sup>

**Виклад основного матеріалу**

Формування КЕП з Ni-SiC<sub>нано</sub> і Ni-SiC<sub>5</sub>, а також з включеннями аморфного бору проводили на вертикальному катоді з неперервним перемішуванням суспензії на розробленій нами установці [2]. Формування КЕП з частинками SiC<sub>28</sub>, SiC<sub>50</sub>, SiC<sub>100</sub> із додаванням порошків аморфного бору здійснювали на горизонтальному катоді. Зміна вмісту частинок в матриці регулювалася зміною відношення  $\tau_w/\tau_c$ , та зміною концентрації частинок SiC і В в електроліті.

Кількість частинок бору і кремнію в покритті визначали методами хімічного і металографічного аналізів.

Об'ємний вміст частинок наповнювача залежить від геометричних розмірів частинок. Сформовані нами КЕПи містили максимально 15 % об. для SiC<sub>нано</sub> і 16...18 % об. для SiC<sub>5</sub>.

Випробування на кавітаційно-ерозійну зносостійкість протягом 1 год показали, що із збільшенням вмісту частинок SiC в нікелевій матриці втрати маси зразків зменшуються в жорсткій воді, розчині хлориду натрію і в кислому модельному середовищі. Особливо різке падіння втрат маси маємо при випробуваннях в 3%-му розчині хлориду натрію. Ефективність зміцнюючої дії частинок SiC проявляється при їх об'ємному вмісті починаючи від 5% і зростає при її збільшенні. Внаслідок того, що покриття з вмістом частинок SiC<sub>нано</sub>, SiC<sub>5</sub> і аморфного бору в нікелевій матриці з їх вмістом більше 20% технологічно досягнути важко, в подальших дослідженнях використовували КЕП з об'ємним вмістом таких частинок 14...18%.

Результати кавітаційної зносостійкості приведені на рис.1 включають результати випробувань КЕП, що містили 5...18% частинок Ni-SiC<sub>5</sub>. Отже, із збільшенням об'ємної концентрації частинок SiC<sub>5</sub> в матриці, кавітаційно-ерозійна зносостійкість КЕП підвищується (зменшуються втрати маси) в жорсткій воді, 3-відсотковому розчині NaCl і в кислому модельному середовищі. Внаслідок технологічних труднощів в подальших дослідженнях використовувалися КЕП з об'ємним вмістом частинок SiC<sub>нано</sub> і SiC<sub>5</sub> в середньому 15 ± 1.5%.

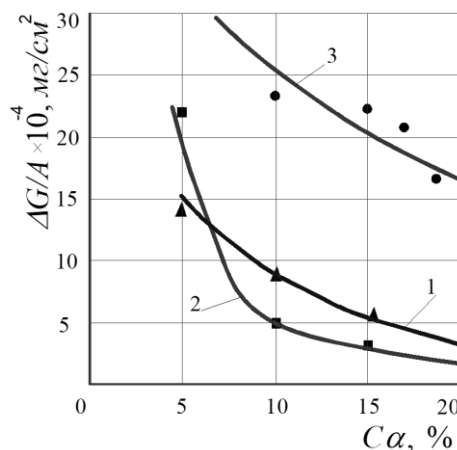


Рис. 1. Кінетика втрат маси КЕП складу Ni-SiC<sub>5</sub> залежно від об'ємного вмісту частинок в Ni: 1 – жорстка вода; 2 – 3% розчин NaCl і 3 – кисле середовище

Формування КЕП з частинками SiC більших геометричних розмірів дозволяє зміною технологічних параметрів електролізу (рис.1), зміною відношення  $\tau_w/\tau_c$ , зміною концентрації частинок SiC і В в електроліті та густини катодного струму  $i_k$  дозволяє в більших межах змінювати їх об'ємний вміст в нікелевій матриці. Таким чином, були отримані покриття з вмістом частинок SiC<sub>50</sub> Cα, %: 7,5; 15,6; 18,7; 28,6 та 43,2. Випробування на кавітаційно-ерозійну стійкість сформованих КЕП проводили на протязі 1 год в нейтральних і кислих модельних середовищах. Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Кавітатіонно-ерозійна зносостійкість КЕП Ni+SiC<sub>50</sub> залежно від об'ємного вмісту частинок наповнювача**

Середовище	Об'ємний вміст частинок наповнювача α, %				
	7,5	15,6	18,7	28,6	43,2
	Втрати маси, ΔG/A · 10 <sup>-4</sup> мг/см <sup>2</sup> год				
Жорстка вода	10,8	13,4	8,6	8,7	19,2
3-відсотковий розчин NaCl	17	6,7	5,2	5,8	20,8
кисле	18	13,4	11,4	12,4	24,1
лужне	14	8,1	4,1	4,4	22,8

Аналіз результатів табл. 1 показує, що є певний оптимальний вміст частинок SiC<sub>50</sub> в матриці при якому досягається максимальна кавітаційно-ерозійна зносостійкість КЕП, що особливо добре проявляється на кривих втрат маси при кавітації (рис. 2). Мінімальні втрати маси, а отже і найбільша зносостійкість досягається в інтервалі об'ємного вмісту частинок від 22 до 27 % в усіх досліджених середовищах. При

подальшому збільшенні об'ємного вмісту частинок  $\text{SiC}_{50}$  зносостійкість падає. Для частинок  $\text{SiC}_{100}$  в нікелевій матриці максимальна зносостійкість при терті відповідає їх об'ємному вмісту 21% [3] і практично не змінюється до вмісту частинок 27%.

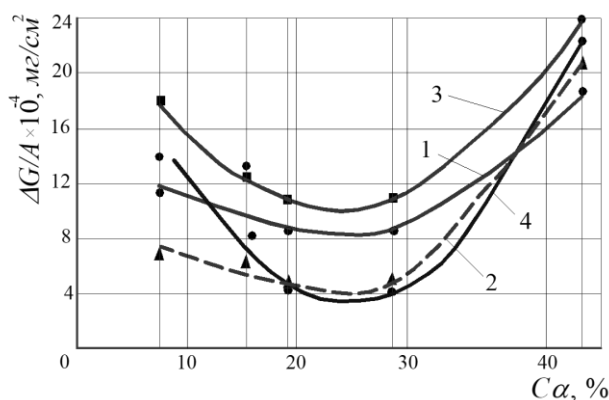


Рис. 2. Кінетика втрат маси КЕП складу Ni-SiC<sub>50</sub> залежно від об'ємного вмісту частинок : 1 – жорстка вода; 2 – 3% розчин розчин NaCl; 3 – кисле середовище і 4 – лужне середовище

Максимальна зносостійкість КЕП в жорсткій воді з частинками  $\text{SiC}_{28}$  досягається при їх вмісті в матриці біля 25% (рис. 3). Тому більші втрати маси в жорсткій воді порівняно з втратами маси в 3-відсотковому розчині NaCl можна пояснити далеко неоптимальним вмістом частинок  $\text{SiC}_{28}$  ( $C_{\alpha} \approx 15,6\%$ ) в КЕП при необхідному їх вмісті  $C_{\alpha} \approx 25\%$  (рис. 3).

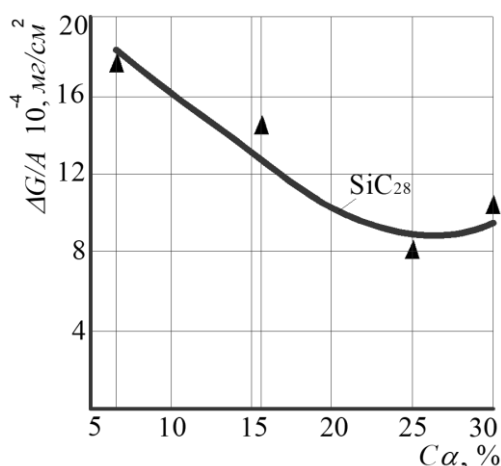


Рис. 3. Кінетика втрат маси КЕП складу Ni-SiC<sub>28</sub> залежно від об'ємного вмісту частинок в жорсткій воді

Згідно з [4] при формуванні нікелевої матриці з хлористого електроліту при відсутності в ньому співосаджуваних частинок, електрокристалізація проходить шляхом нарощування одночасно по усій поверхні окремих кристалів лінзовидної і пірамідальної форми, середня величина яких біля основи сягає 5...6 мкм. Експериментальні дані свідчать також про те, що розміри кристалів нікелю зменшуються залежно від природи, розмірів і концентрації частинок наповнювача в електроліті.

Процес осаджування нікелю, частинок аморфного бору і карбиду кремнію проходить шляхом утворення великої кількості напівсферичних агрегатів, що супроводжується подрібненням добре огранених пірамідальних і лускатих кристалів нікелю до розмірів від 1,5 до 3 мкм [4, 5]. Частинки бору і кремнію дислокуються, в основному, по границям між крупними кристалітами. Отже, при мікроударному навантаженні частинки SiC і B блокують поширення деформацій на сусідні кристали і сприймають частину ударних навантажень кавітаційних хвиль. При цьому, частинки більших геометричних розмірів в більшій мірі сприймають ударні навантаження, а менш крупні, розташовані на границях кристалів нікелю, блокують поля деформацій і рух дислокацій через границю кристалів.

#### Висновки

Досліджено кавітаційно-ерозійну зносостійкість сформованих КЕП з частинками SiC різних геометричних розмірів в нейтральних, кислих та лужних середовищах. Показано, що КЕП з частинками  $\text{SiC}_{\text{нано}}$  і  $\text{SiC}_5$  в середньому в 6 разів підвищують зносостійкість сталі 45 нормалізованої в жорсткій воді, в 11 разів в 3-відсотковому розчині NaCl і більше ніж в 16 разів в кислому середовищі. Дослідження також показали, що із зростанням корозійної активності середовища ефективність дії КЕП зростає, а збільшення розмірів частинок SiC зменшує кавітаційно-ерозійну зносостійкість покриття.

Встановлено, що збільшення об'ємного вмісту частинок  $\text{SiC}_{\text{нано}}$  і  $\text{SiC}_5$  в нікелевій матриці підвищує кавітаційно-ерозійну стійкість КЕП у всіх середовищах. Ефективність впливу цих частинок на зносостійкість КЕП в 3-відсотковому розчині  $\text{NaCl}$  проявляється при їх об'ємному вмісті матриці  $C_{\alpha} \geq 10\%$ .

Для частинок  $\text{SiC}_{50}$  і  $\text{SiC}_{28}$  максимальні значення кавітаційно-ерозійної зносостійкості в усіх досліджених середовищах досягаються при їх вмісті в нікелевій матриці  $C_{\alpha} = 22 \dots 25\%$ .

### Література

1. Антропов Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – К. : Техніка, 1986. – 200 с.
2. Износостойкие диффузионно-легированные композиционные покрытия / [М.В. Лучка, М.В. Кіндрачук, П.И. Мельник и др.]. – К. : Техніка. 1993. – 143 с.
3. Триботехнічні характеристики термооброблених композиційних електролітичних покриттів з наповнювачами евтектичного сплаву / А. О. Корнієнко, І. А. Гуменюк, С. В. Федорчук, Ю. В. Пищенко. // Проблеми тертя та зношування. – 2017. – № 4 (77). – С. 63–68.
4. Пат. 30731 Україна, МПК С25D 17/00; С25D 15/00. Електролізер для нанесення композиційних електролітичних покриттів / Лучка М.В., Дерев'яно О.В., Корнієнко А.О. та ін. – U 200712357 ; заявл. 07.11.2007 ; опубл. 11.03.2008, Бюл. № 16.
5. Пат. 55154 Україна, МПК С25D11/00; С25D15/00. Гальванічна установка для нанесення композиційних електролітичних покриттів / Стечишин М.С., Білик Ю.М. – U201005565 ; заявл. 07.05.2010 ; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
6. Стечишин М.С. Установка для нанесення композиційних електролітичних покриттів / М.С. Стечишин, Ю.М. Білик, А.В. Мартинюк // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 2. Т. 2. – С. 196–199.
7. Білик Ю.М. Підвищення кавітаційно-ерозійної зносостійкості вуглецевих конструкційних сталей композиційними електролітичними покриттями : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ю.М. Білик. – Хмельницький, 2014. – 20 с.
8. Яворський В.Т. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів / В.Т. Яворський, О.І. Кунтій, М.С. Хома. – Львів : Львівська політехніка, 2000. – 216 с.

### References

1. Antropov L.I. Kompozicionnye elektrohimicheskie pokrytiya i materialy / L.I. Antropov, Yu.N. Lebedinskij. – K. : Tehnika, 1986. – 200 s.
2. Iznosostojkie diffuzionno-legirovannye kompozicionnye pokrytiya / [M.V. Luchka, M.V. Kindrachuk, P.I. Melnik i dr.]. – K. : Tehnika. 1993. – 143 s.
3. Trybotekhnichni kharakterystyky termoobroblenykh kompozytsiinykh elektrolitychnykh pokryttiv z napovniuvachamy evtekychnoho splavu / A. O. Korniienko, I. A. Humeniuk, S. V. Fedorchuk, Yu. V. Pyshchenko. // Problemy tertia ta znoshuvannia. – 2017. – № 4 (77). – S. 63–68.
4. Pat. 30731 Ukraina, MPK S25D 17/00; C25D 15/00. Elektrolizer dlia nanesennia kompozytsiinykh elektrolitychnykh pokryttiv / Luchka M.V., Derevianko O.V., Korniienko A.O. ta in. – U 200712357 ; zaiavl. 07.11.2007 ; opubl. 11.03.2008, Biul. № 16.
5. Pat. 55154 Ukraina, MPK C25D11/00; C25D15/00. Halvanichna ustanovka dlia nanesennia kompozytsiinykh elektrolitychnykh pokryttiv / Stechishyn M.S., Bilyk Yu.M. – U201005565 ; zaiavl. 07.05.2010 ; opubl. 10.12.2010, Biul. № 23.
6. Stechishin M.S. Ustanovka dlya nanesennia kompozicijnih elektrolitichnih pokryttiv / M.S. Stechishin, Yu.M. Bilik, A.V. Martinyuk // Herald of Khmelnytskyi National University. – 2008. – № 2. T. 2. – S. 196–199.
7. Bilyk Yu.M. Pidvyshchennia kavitatsiino-eroziinoi znosostiikosti vuhletsevykh konstruktciinykh stalei kompozytsiinykh elektrolitychnykh pokryttiamy : avtoref. dys. ... kand. tekhn. nauk / Yu.M. Bilyk. – Khmelnytskyi, 2014. – 20 s.
8. Iavorskyi V.T. Elektrokhimichne nanesennia metalevykh, konversiinykh ta kompozytsiinykh pokryttiv / V.T. Yavorskyi, O.I. Kuntii, M.S. Khoma. – Lviv : Lvivska politehnika, 2000. – 216 s.

Надійшла / Paper received : 05.11.2020      Надрукована/Printed : 27.11.2020